

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Februar 2010 (25.02.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/020474 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 5/00 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)

BENDZKO, Norbert [DE/DE]; Teichstr. 3a, 42499
Hückeswagen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/058784

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juli 2009 (10.07.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 041 338.0
19. August 2008 (19.08.2008) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK RÖHM GMBH** [DE/DE]; Kirschen-
allee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **GOLCHERT, Ursula**
[DE/DE]; G.-von-Fechenbach-Str. 16 B, 64807 Dieburg
(DE). **SCHULTES, Klaus** [DE/DE]; Platterstraße 51,
65193 Wiesbaden (DE). **NAU, Stefan** [DE/DE]; Forststr.
21, 64572 Buettelborn (DE). **BECKER, Ernst** [DE/DE];
Ludwigstr. 3, 64625 Bensheim (DE). **KAISER, Manuel**
[DE/DE]; Carl-Rumpff-Str. 5, 51373 Leverkusen (DE).
GRÖNEN, Jürgen [DE/DE]; Im Grasgarten 13, 51491
Overath (DE). **CLEFF, Daniel** [DE/DE]; Am Sandberg
14, 51643 Gummersbach (DE). **ROSNER, Viola**
[DE/DE]; Hauptstr. 137i, 51399 Burscheid (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** COLORING PROCESS FOR POLY(METH)ACRYLATES WITH WATER-BASED LIQUID DYES, AND WATER-
BASED LIQUID DYES

(54) **Bezeichnung:** EINFÄRBEPROZESS FÜR POLY(METH)ACRYLATE MIT FLÜSSIGFARBEN AUF WASSERBASIS
UND FLÜSSIGFARBEN AUF WASSERBASIS

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous colorant preparation for coloring thermoplastic plastics.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine wässrige Farbmittelpreparation zur Einfärbung von thermoplastischen Kunst-
stoffen.



WO 2010/020474 A1

**Einfärbeprozess für Poly(meth)acrylate mit Flüssigfarben
auf Wasserbasis und Flüssigfarben auf Wasserbasis**

Gebiet der Erfindung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffformmassen mit wässrigen Farbmittelpräparationen, als Kunststoffformmasse wird
10 beispielsweise eine Polymethyl(meth)acrylat-Formmasse eingesetzt. Ferner betrifft die Erfindung eine Farbmittelpräparation auf Wasserbasis.

15 Stand der Technik

US-PS 3,956,008 beschreibt eine flüssige Dispersion zur Einfärbung von Kunststoffgegenständen, bestehend aus
20 anorganischen Partikeln zwischen 2 und 50 µm Größe und einem oberflächenaktiven System aus Sorbit-Estern. Wässrige Systeme werden nicht beschrieben.

US-PS 3,992,343 (Degussa) beschreibt ein wässriges
25 Dispersionssystem, bestehend aus organischen oder anorganischen Pigmentpartikeln, Wasser und einem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel sehr spezifisch ist.

US-PS 4,091,034 beschreibt eine blaue, wasserlösliche
30 Farbstoffformulierung eines Triphenylmethanfarbstoffs. Als wässrige Dispersion wird er zur Färbung von Textilien eingesetzt.

US-PS 4,167,503 beschreibt eine flüssige Formulierung, basierend auf einem Träger aus einem Polyoxyethylen-Derivat, PEG und einem weiteren Additiv. Wasser als
5 Lösungsmittel wird nicht verwendet.

US-PS 4,169,203 beschreibt wasserlösliche, polymere Pigmente, die aus einem nicht chromophoren polymeren Gerüst und daraus chemisch gebundenen chromophoren Gruppen
10 bestehen.

US-PS 4,341,565 beschreibt eine flüssige Farbstoffformulierung aus festem Pigment, eine flüssige Phase aus Estern aus langkettigen Alkoholen und
15 langkettigen Säuren sowie einem Gelierhilfsmittel.

US-PS 4,871,416 beschreibt ebenfalls Rezepturen auf organischer Basis.

20 US-PS 4,634,471 beschreibt Rezepturen mit organischen Lösungsmitteln.

US-PS 4,804,719 beschreibt eine wasserdispergierbare Formulierung, enthaltend ein Polymer.

25

US-PS 4,910,236 beschreibt eine Druckfarbe, aufgebaut aus einer wässrigen Emulsion aus Wasser und Emulgator und einer organischen Phase aus olefinischen Harzen und Pigment. In einem Folgeschritt wird der Formulierung das Wasser
30 entzogen.

US-PS 5,043,376 beschreibt ein nicht wässriges System.

US-PS 5,104,913 stellt eine Teilanmeldung zu US-PS'376 und beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Farbstoffdispersion, Öl in Wasser.

- 5 US-PS 5,308,395 beschreibt ebenfalls eine organische Lösung.

Ein hydrophiles Farbmittel und Wasser werden in US-PS 5,328,506 zu einem Teig geformt, der mit den üblichen
10 Werkzeugen und Maschinen bei der Farbstoffherstellung weiter verarbeitet werden kann.

US-PS 5,759,472 beschreibt ein Verfahren zum Formen von Kunststoffen, bestehend aus folgenden Schritten:

- 15 Herstellung einer Farbmischung aus einem Träger (10 - 75 %), Wasser (0 - 15 %), einem Dispergiermittel (0,1 - 10 %) und einem Farbmittel (10 - 80 %). Zusätzlich können noch Polyole enthalten sein. In einem weiteren Verfahrensschritt wird ein pulverförmiges Polymer bereitgestellt,
20 anschließend das Trägersystem mit dem Polymerpulver gemischt und zu der Mischung verarbeitet (PE). Ein Unteranspruch ist auf die Menge von 1 - 14 % Wasser gerichtet.

- 25 US-PS 6,428,733 beschreibt ein flüchtiges System, es enthält eine Mischung aus Glycerin und Wasser.

US-PS 6,649,122 beschreibt ein Verfahren zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen, bei dem man 10 bis 80
30 Prozent Farbmittel und maximal 30 Prozent Dispergiermittel einsetzt, der Rest ist Wasser als Lösungsmittel. Als Dispergiermittel werden Polyvinylpyrrolidone, wie beispielsweise Sokolan® HP50 (BASF) oder neutralisierte

Polyacrylsäuren, Salze von Ligninsulfonsäuren, von Naphthalinsulfonsäuren oder vom polymeren Carbonsäuren eingesetzt. Vorzugsweise werden nicht-ionische Dispergiermittel eingesetzt, wie beispielsweise Nonylphenol
5 oder Octylphenol.

Nachteilig bei den Lösungen des Standes der Technik ist die mehr oder weniger intensive Verwendung von organischen, Lösungsmitteln in der Farbmittelformulierung. Die
10 Verwendung von organischen Lösungsmitteln in Kunststoffformmassen führt zu einem Anstieg der Konzentration von niedermolekularen organischen Verbindungen im Polymer und dadurch zu einer Verschlechterung der eigenschaften der Polymere, wie
15 beispielsweise Absenkung der Vicat-Erweichungstemperatur oder zu einer höheren Spannungsrißempfindlichkeit der aus den Polymeren hergestellten Gegenstände.

Die auf dem Markt erhältlichen Flüssigfarben enthalten in der Regel Fettsäureester oder Weißöle als Bindemittel, die nach der Einfärbung im Polymerisat verbleiben und zu einer Absenkung der Vicat-Erweichungstemperatur führen. Ferner lassen sich Belagbildungen beim Spritzguß beobachten.

25

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine
30 wässrige Farbmittelpräparation und ein Verfahren zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffformmassen zur Verfügung zu stellen, die die oben skizzierten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und die sich als

problemloser Ersatz für die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffformmassen einsetzen lässt.

Als thermoplastische Kunststoffformmasse wird
5 beispielsweise eine Polymethyl(meth)acrylat-Formmasse oder eine Polycarbonat-Formmasse eingesetzt.

Unter Polymethyl(meth)acrylat-Formmassen werden im Folgenden Kunststoffformmassen aus polymerisiertem
10 Alkylmethacrylat und aus polymerisiertem Alkylacrylat sowie aus Mischungen der beiden Monomertypen verstanden.

Lösung

15

Gelöst wird die Aufgabe durch eine wässrige Farbmittelpräparation unter Verwendung eines Polyacrylat-Emulgators gemäß Anspruch 1. Die eingefärbte
20 thermoplastische Kunststoffformmasse und aus ihr herstellbare Kunststoffformkörper wird in den nachfolgenden Ansprüchen geschützt.

Die Erfindung betrifft eine wässrige Farbmittelpräparation
25 zur Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffformmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 1 Gew-% bis 49 Gew.-% eines modifizierten Polyacrylats,
- 30 • 0,5 Gew-% bis 50 Gew.-% einer Pigmentmischung und
- 0 Gew-% bis 50 Gew.-% der üblichen Hilfsstoffe und

- VE-Wasser enthält, wobei sich die Gewichtsteile der Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen.

5 Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Farbmittelpräparation gelingt es in überraschender und nicht zu erwartender Weise, neben einer guten Einfärbung der thermoplastischen Kunststoffformmasse auch eine Konstanthaltung oder sogar Erhöhung der Vicat-
10 Erweichungstemperatur des aus der eingefärbten thermoplastischen Kunststoffformmasse hergestellten Kunststoffformkörpers zu erzielen. Die übrigen mechanischen Eigenschaften der Kunststoffformkörper bleiben unverändert.

15 Durchführung der Erfindung

Die thermoplastischen Kunststoffformmassen und ihre
20 Herstellung

Polymethyl(meth)acrylate werden im Allgemeinen durch radikalische Polymerisation von Mischungen erhalten, die
25 Methylmethacrylat enthalten. Im Allgemeinen enthalten diese Mischungen mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere, Methylmethacrylat.

Daneben können diese Mischungen zur Herstellung von
30 Polymethyl(meth)acrylaten weitere (Meth)acrylate enthalten, die mit Methylmethacrylat copolymerisierbar sind. Der

Ausdruck (Meth)acrylate umfasst Methacrylate und Acrylate sowie Mischungen aus beiden.

Diese Monomere sind weithin bekannt. Zu diesen gehören unter anderem (Meth)acrylate, die sich von gesättigten

5 Alkoholen ableiten, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, tert. - Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat und 2 - Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen

10 ableiten, wie z. B. Oleyl(meth)acrylat, 2 - Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach

15 substituiert sein können; Cycloalkyl(meth)acrylate, wie 3-Vinylcyclohexyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat; Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3 - Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4 - Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2 - Hydroxyethyl(meth)acrylat,

20 2 - Hydroxypropyl(meth)acrylat; Glycoldi(meth)acrylate, wie 1,4-Butandiol(meth)acrylat, (Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat; Amide und Nitrile der (Meth)acrylsäure, wie

25 N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid, N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid, 1-Methacryloylamido-2-methyl-2-propanol; schwefelhaltige Methacrylate, wie Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat, 4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat,

30 Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat, Thiocyanatomethyl(meth)acrylat, Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,

Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid; mehrwertige
(Meth)acrylate, wie Trimethyloxypropantri(meth)acrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu
polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere
5 ungesättigte Monomere aufweisen, die mit Methylmethacrylat
und den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar
sind.

Hierzu gehören unter anderem 1-Alkene, wie Hexen-1, Hepten-
1; verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan,
10 3,3-Dimethyl-1-propen, 3-Methyl-1-diisobutylen, 4-
Methylpenten-1; Acrylnitril; Vinylester, wie Vinylacetat;
Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten
in der Seitenkette, wie z. B. α -Methylstyrol und α -
Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem
15 Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-
Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise
Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und
Tetrabromstyrole; Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-
Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin,
20 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin,
Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol,
3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol,
2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon,
2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin,
25 N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan,
Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und
hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte
Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether; Maleinsäurederivate, wie
30 beispielsweise Maleinsäureanhydrid,

Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid; und Diene, wie beispielsweise Divinylbenzol.

Im Allgemeinen werden diese Comonomere in einer Menge von 0 Gew.-% bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 Gew.-% bis 40 Gew.-%
5 und besonders bevorzugt 0 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt, wobei die Verbindungen einzeln oder als Mischung verwendet werden können.

Die Polymerisation wird im Allgemeinen mit bekannten
10 Radikalinitiatoren gestartet. Zu den bevorzugten Initiatoren gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren, wie AIBN und 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, sowie Peroxyverbindungen, wie Methylethylketonperoxid, Acetylacetonperoxid,
15 Dilaurylperoxyd, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-
20 Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,
25 Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Mischungen von zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen miteinander sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen mit nicht genannten Verbindungen, die ebenfalls Radikale bilden können.

Diese Verbindungen werden häufig in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt.

Hierbei können verschiedene Poly(meth)acrylate eingesetzt
5 werden, die sich beispielsweise im Molekulargewicht oder in der Monomerzusammensetzung unterscheiden.

Schlagzähmodifizierter Poly(meth)acrylat-Kunststoff

10

Der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff besteht aus 20 bis 80, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% einer Poly(meth)acrylat-Matrix und 80 bis 20, bevorzugt 70 bis 30 Gew.-% Elastomerteilchen mit einem
15 mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 nm (Messungen z. B. mit der Ultrazentrifugenmethode).

Bevorzugt weisen die in der Poly(meth)acrylat-Matrix verteilten Elastomerteilchen einen Kern mit einer weichen
20 Elastomerphase und einer daran gebundenen Hartphase auf.

Der schlagzähmodifizierte Poly(meth)acrylat-Kunststoff (szPMMA) besteht aus einem Anteil Matrixpolymer, polymerisiert aus mindestens 80 Gew.-% Einheiten
25 Methylmethacrylat sowie gegebenenfalls 0 bis 20 Gew.-% Einheiten von mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren und einem in der Matrix verteilten Anteil an Schlagzähmodifizierungsmitteln auf Basis von vernetzten Poly(meth)acrylaten

30

Das Matrixpolymer besteht insbesondere aus 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 90 Gew.-% - 99,5 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0 Gew.-% - 20 Gew.-%, bevorzugt zu 0,5 Gew.-% - 10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C₁- bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol (Bestimmung von M_w mittels Gelpermeationschromatographie unter Bezug auf Polymethylmethacrylat als Eichstandard) entsprechen. Die Bestimmung des Molekulargewichts M_w kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Bevorzugt ist ein Copolymer aus 90 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Methylacrylat. Die Vicat-erweichungstemperaturen VET (ISO 306-B50) können im Bereich von mindestens 90, bevorzugt von 95 bis 112 °C liegen.

25

Das Schlagzähmodifizierungsmittel

Die Polymethacrylat-Matrix enthält ein Schlagzähmodifizierungsmittel, welches z. B. ein zwei- oder dreischalig aufgebautes Schlagzähmodifizierungsmittel sein kann.

30

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351,
5 EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028 beschrieben.

Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 3
10 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 12 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels, das eine Elastomerphase aus vernetzten Polymerisatteilchen ist, enthalten. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an
15 sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit
20 einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 10 bis 150 nm, bevorzugt 20 bis 100, insbesondere 30 bis 90 nm. Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt 50 Gew.-% - 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Butylacrylat
25 sowie 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% an C₁-C₄-
30 Alkylmethacrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylmethacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinylisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei- oder einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen können und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden (s. z. B. EP-
5 A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028). Geeignete Teilchengrößen dieser Emulsionspolymerisate müssen jedoch für die Zwecke der Erfindung im Bereich von 10 - 150, bevorzugt 20 bis 120 nm, besonders bevorzugt 50 - 100 nm.

10

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B. im Wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie
15 z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht,
20 wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von
25 25 Gew.-% bis 35 Gew.-%.

Schlagzähmodifizierte Polymethacrylat-Formmassen

30 Im Extruder können das Schlagzähmodifizierungsmittel und Matrix-Polymerisat zu schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen in der Schmelze vermischt werden. Das ausgetragene Material wird in der Regel

zunächst zu Granulat geschnitten. Dieses kann mittels Extrusion oder Spritzguß zu Formkörpern, wie Platten oder Spritzgußteilen weiterverarbeitet werden.

5 **Zweiphasiger Schlagzähmodifizier gemäß EP 0 528 196 A1**

Bevorzugt, insbesondere zur Folienherstellung, jedoch nicht auf diese beschränkt, wird ein, im Prinzip aus EP 0 528 196 A1 bekanntes System verwendet, das ein zweiphasiges,
10 schlagzähmodifiziertes Polymerisat ist aus:

a1) 10 Gew.-% bis 95 Gew.-% einer zusammenhängenden Hartphase mit einer Glasübergangstemperatur T_{mg} über 70 °C, aufgebaut aus

15

a11) 80 Gew.-% bis 100 Gew.-% (bezogen auf a1) Methylmethacrylat und

a12) 0 Gew.-% bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer

20 Monomeren, und

a2) 90 Gew.-% bis 5 Gew.-% einer in der Hartphase vorteilten Zähphase mit einer Glasübergangstemperatur T_{mg} unter -10 °C, aufgebaut aus

25

a21) 50 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% eines C₁-C₁₀-Alkylacrylats (bezogen auf a2)

a22) 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, und
30

a23) gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren,

wobei wenigstens 15 Gew.-% der Hartphase a1) mit der Zähphase a2) kovalent verknüpft sind.

Das zweiphasige Schlagzähmodifizierungsmittel kann durch
5 eine zweistufige Emulsionspolymerisation in Wasser erzeugt werden, wie z. B. in DE-A 38 42 796 beschrieben. In der ersten Stufe wird die Zähphase a2) erzeugt, die zu mindestens 50, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-%, aus niederen Alkylacrylaten aufgebaut ist, woraus sich eine
10 Glasübergangstemperatur T_{mg} dieser Phase von unter $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergibt. Als vernetzende Monomere a22) werden (Meth)acrylester von Diolen, wie beispielsweise Ethylenglykoldimethacrylat oder 1,4-Butandiol dimethacrylat, aromatische Verbindungen mit zwei Vinyl- oder Allylgruppen,
15 wie beispielsweise Divinylbenzol, oder andere Vernetzer mit zwei ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Resten, wie z. B. Allylmethacrylat als Pfropfvernetzer, eingesetzt. Als Vernetzer mit drei oder mehr ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Gruppen,
20 wie Allylgruppen oder (Meth)acrylgruppen, seien beispielhaft Triallylcyanurat, Trimethylolpropan-triacrylat und -trimethacrylat sowie Pentaerythrit-tetraacrylat und -tetramethacrylat genannt. Weitere Beispiele sind hierzu in

25

Die unter a23) genannten ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren können beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylsäure sowie deren Alkylester mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, sofern noch nicht
30 genannt, sein, wobei der Alkylrest linear, verzweigt oder cyclisch sein kann. Desweiteren kann a23) weitere radikalisch polymerisierbare aliphatische Comonomere, die mit den Alkylacrylaten a21) copolymerisierbar sind,

umfassen. Jedoch sollen nennenswerte Anteile an aromatischen Comonomeren, wie Styrol, alpha-Methylstyrol oder Vinyltoluol ausgeschlossen bleiben, da sie - vor allem bei Bewitterung - zu unerwünschten Eigenschaften der Formmasse A führen.

Bei der Erzeugung der Zähphase in der ersten Stufe muß die Einstellung der Teilchengröße und deren Uneinheitlichkeit genau beachtet werden. Dabei hängt die Teilchengröße der Zähphase im wesentlichen von der Konzentration des Emulgators ab. Vorteilhafterweise kann die Teilchengröße durch den Einsatz eines Saatlatex gesteuert werden. Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße (Gewichtsmittel) unter 130 nm, vorzugsweise unter 70 nm, und mit einer Uneinheitlichkeit U_{80} der Teilchengröße unter 0,5, (U_{80} wird aus einer integralen Betrachtung der Teilchengrößenverteilung, die per Ultrazentrifuge bestimmt wird, ermittelt. Es gilt: $U_{80} = [(r_{90} - r_{10}) / r_{50}] - 1$, wobei r_{10} , r_{50} , r_{90} = mittlerer integraler Teilchenradius für den gilt 10,50,90 % der Teilchenradien liegen unter und 90,50,10 % der Teilchenradien liegen über diesem Wert) vorzugsweise unter 0,2, werden mit Emulgatorkonzentrationen von 0,15 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Wasserphase, erreicht. Dies gilt vor allem für anionische Emulgatoren, wie beispielsweise die besonders bevorzugten alkoxylierten und sulfatierten Paraffine. Als Polymerisationsinitiatoren werden z. B. 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Alkali- oder Ammoniumperoxodisulfat, bezogen auf die Wasserphase eingesetzt und die Polymerisation wird bei Temperaturen von 20 bis 100 °C ausgelöst. Bevorzugt werden Redox-Systeme, beispielsweise eine Kombination aus 0,01 Gew.-% bis 0,05 Gew.-% organischem Hydroperoxid und 0,05 Gew.-% bis 0,15

Gew.-% Natriumhydroxymethylsulfonat , bei Temperaturen von 20 bis 80 °C verwendet.

Die mit der Zähphase a2) zumindest zu 15 Gew.-% kovalent
5 verbundene Hartphase a1) weist eine Glasübergangstemperatur von wenigstens 70 °C auf und kann ausschließlich aus Methylmethacrylat aufgebaut sein. Als Comonomere a12) können bis zu 20 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer ethylenisch ungesättigter, radikalisch polymerisierbarer
10 Monomere in der Hartphase enthalten sein, wobei Alkyl(meth)acrylate, vorzugsweise Alkylacrylate mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die oben genannte Glasübergangstemperatur nicht unterschritten wird.

15

Die Polymerisation der Hartphase a1) verläuft in einer zweiten Stufe ebenfalls in Emulsion unter Verwendung der üblichen Hilfsmittel, wie sie beispielsweise auch zur Polymerisation der Zähphase a2) verwandt werden.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Hartphase niedermolekulare und/oder einpolymerisierte UV-Absorber in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 Gew.-% - 5 Gew.-%, bezogen auf A als Bestandteil der comonomeren
25 Komponenten a12) in der Hartphase. Beispielhaft für die polymerisierbaren UV-Absorber, wie sie u.a. in der US 4 576 870 beschrieben sind, seien 2-(2'-Hydroxyphenyl)-5-methacrylamidobenzotriazol oder 2-Hydroxy-4-methacryloxybenzophenon genannt. Niedermolekulare UV-
30 Absorber können beispielsweise Derivate des 2-Hydroxybenzophenons oder des 2-Hydroxyphenylbenzotriazols oder Salicylsäurephenylester sein. Im allgemeinen weisen die niedermolekularen UV-Absorber ein Molekulargewicht von

weniger als 2×10^3 (g/mol) auf. Besonders bevorzugt sind UV-Absorber mit geringer Flüchtigkeit bei der Verarbeitungstemperatur und homogener Mischbarkeit mit der Hartphase a1) des Polymerisats A.

5

Blends mit Poly(meth)acrylaten als Hauptkomponente

10 Ferner können Mischungen von PMMA mit weiteren, mit PMMA verträglichen Kunststoffen verwendet werden. Als mit PMMA verträgliche Kunststoffe kommen beispielsweise ABS-Kunststoffe oder SAN - Kunststoffe in Betracht.

15 Die PMMA-Kunststoffformmassen werden unter der Marke PLEXIGLAS® von der Evonik Röhm GmbH in den Handel gebracht.

Die PMMA-Kunststoffformmassen und die weiteren Kunststoffformmassen werden üblicherweise mittels eines
20 Farbmasterbatches oder mit Flüssigfarbe eingefärbt.

Die Polycarbonate

25

Polycarbonate sind in der Fachwelt bekannt. Polycarbonate können formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden. Sie sind leicht zugänglich durch
30 Umsetzung von Diglykolen oder Bisphenolen mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern durch Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen.

Hierbei sind Polycarbonate bevorzugt, die sich von Bisphenolen ableiten. Zu diesen Bisphenolen gehören insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan (Bisphenol B),
5 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan (Bisphenol C), 2,2'-Methylen-diphenol (Bisphenol F), 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A) und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan (Tetramethylbisphenol A).

10

Üblich werden derartige aromatische Polycarbonate durch Grenzflächenpolykondensation oder Umesterung hergestellt, wobei Einzelheiten in Encycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718 dargestellt sind.

15

Bei der Grenzflächenpolykondensation werden die Bisphenole als wäßrige, alkalische Lösung in inerten organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Methylenchlorid, Chlorbenzol oder Tetrahydrofuran, emulgiert und in einer
20 Stufenreaktion mit Phosgen umgesetzt. Als Katalysatoren gelangen Amine, bei sterisch gehinderten Bisphenolen auch Phasentransferkatalysatoren zum Einsatz. Die resultierenden Polymere sind in den verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich.

25

Über die Wahl der Bisphenole können die Eigenschaften der Polymere breit variiert werden. Bei gleichzeitigem Einsatz unterschiedlicher Bisphenole lassen sich in Mehrstufen-Polykondensationen auch Block-Polymere aufbauen.

30

Die Farbmittel

Folgende Farbmittelgruppen können nach der
5 erfindungsgemäßen Lehre verwendet werden:

1. Organische Farbpigmente, wie beispielsweise
Diazofarbstoffe, Phthalocyanine, Perylene,
Anthrachinone,
10
2. Organische lösliche Farbstoffe, wie
beispielsweise Anthrapyrimidine, Chinophthalon,
Perinone oder Monoazofarbstoffe wie
beispielsweise Thermoplastrot® 454, Macrolexgelb®
15 G, Sandoplast® Rot G oder Solvaperm® Rot G,
3. Mischung aus 1. und 2,
4. Anorganische Pigmente (beispielsweise
20 Zinkchromat, Cadmiumsulfid, Chromoxyd,
Ultramarin-Pigmente und Metallflitter, ferner
BaSO₄ und TiO₂)
5. Mischung aus 1., 2. und 4 und
25
6. Ruß

Die Menge an Farbmittel kann zwischen 0,5 Gew.-% und 50
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmengen der
30 Farbmittelpräparation, betragen.

Das Polyacrylat

Als Polyacrylat wird beispielsweise ein Polyacrylat
5 verwendet, da unter der Marke EFKA® - 4550 von Ciba
Specialty Chemicals in den Handel gebracht wird. Das
Polymer besteht im Wesentlichen aus den Monomeren alpha-
Methylstyrol, 2-Ethylhexylacrylat und MPEG-Methacrylat.

10 Das modifizierte Polyacrylat wird in Form einer wässrigen
Lösung mit einem Wirksubstanzgehalt zwischen 48 Gew.-% und
52 Gew.-% eingesetzt.

Die Menge an Polyacrylat kann zwischen 5 Gew.-% und 50
15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der
Farbmittelpräparation betragen.

Das Polyacrylat wird als pH-Wert-unabhängiges
Dispergiermittel zur Pigmentdeflokulation in wässrigen
20 Lacksystemen und Pigmentkonzentraten eingesetzt.

Weitere Hilfsstoffe

25 Ferner können der Farbmittelpräparation optional alle
üblichen Hilfsstoffe zugesetzt werden, wie beispielsweise
Mittel zur Verhinderung der Fäulnis, der bakteriellen
Zersetzung, Fungizide, Verlaufshilfsmittel und Entschäumer.

30 Zur Einstellung der optimalen Viskosität der
Farbmittelzusammensetzung wird beispielsweise VE-Wasser
verwendet.

Die Einfärbung der thermoplastischen Kunststoffformmasse kann entweder direkt durch Zugabe der Farbmittelpräparation zu einer ungefärbten Kunststoffformmasse erfolgen oder über
5 einen Masterbatch.

Unter einem Masterbatch versteht man eine Formulierung aus der Farbmittelpräparation und einer Kunststoffformmasse, wobei die Konzentration der Farbmittelpräparation im
10 Masterbatch so eingestellt wird, daß beim Einsatz des Masterbatches zum Einfärben von ungefärbten Kunststoffformmassen der gewünschte Farbeindruck entsteht.

Beispiele

Herstellung der eingefärbten thermoplastischen

5 Kunststoffformmasse

Einfärbung mit Farbmittelpräparation

10

Beispiele 1 bis 4 wurden auf folgende Weise hergestellt:

Aus Kunststoffgranulat und Farbmittelpräparation wurde im
Taumelmischer eine Mischung hergestellt, die mittels eines
15 Trichters in der Einzugszone eines Einschneckenextruders
eindosiert wurde. Die Entgasungszonen waren an einer
Vakuumpumpe angeschlossen. Dem Extruder war ein Granulator
nachgeschaltet. Aus dem so gewonnenen Granulat wurde in
einem zweiten Verarbeitungsschritt Probekörper für die
20 Vicat - Erweichungstemperaturbestimmung spritzgegossen.

Vergleichsbeispiel 1 für eine Einfärbung mit organischem
Bindemittel (Fettsäureester)

25

Zusammensetzung:

- Farbmittel:
 - o 0,06 Gew.-% Thermoplastrot[®] 454
 - 30 o 0,016 Gew.-% Macrolexgelb[®] G

- 0,3 Gew.-% Octadecensäure, zu ca. 70mol% als Oligoethylenglykolmono- und Diester vorliegend, restl. 30% mit Zucker/Zuckeralkoholen verestert
- 99,62 Gew.-% PLEXIGLAS® Formmasse 8N

5

Vicat - Erweichungstemperatur: 106°C

10

Zum Vergleich:

Vicat - Erweichungstemperatur der PLEXIGLAS® Formmasse 8N mit 0,06 Gew.-% Thermoplastrot® 454 und 0,016 Gew.-% Macrolexgelb® G ohne C18-Fettsäure: 107°C

15

Spritzguß auf einer Battenfeld BA 350CD:

Einspritzzeit: 1,76 sec

Massetemp.: 250 °C

Zylindertemp.: 250 bis 230°C

20

Werkzeugtemp.: 68 °C

Umschalten von Einspritzen auf Nachdruck bei 560 bar

Forminnendruck

Gesamtzykluszeit: 50 sec

Spritzguss mit offenem Entgasungszylinder

25

Nach 30 Schuß starker Formbelag und rote Farbablagerung

30

Beispiel 2: Zugabe von reinem Bindemittel auf Wasserbasis

ohne Farbpigmente:

Zusammensetzung:

- 0,32 Gew.-% dest. Wasser
- 0,17 Gew.-% EFKA® 4550 (50% wässriges mod. Polyacrylat)
- 0,01 Gew.-% Entschäumer
- 5 • 0,0006 Gew.-% Antifäulnismittel
- 99,5 Gew.-% PLEXIGLAS® Formmasse 8N

Spritzguß auf Arburg 221: keine Belagsbildung

Einspritzzeit: 1,5 sec

10 Massetemp.: 250 °C

Zylindertemp.: 250 bis 225°C

Werkzeugtemp.: 68 °C

Wegeabhängige Umschaltung von Einspritzen auf Nachdruck

Gesamtzykluszeit: 30 sec

15 Spritzguss mit offenem Entgasungszylinder

Bei diesem Versuch wurde keine Vicat -

Erweichungstemperaturerhöhung beobachtet, der Vicat -

Erweichungstemperatur betrug sowohl mit als auch ohne

20 Bindemittel 107°C

Beispiel 3: Einfärben mit Thermoplastrot 454 in Form einer Flüssigfarbe auf Wasserbasis:

25

Zusammensetzung:

- 0,193 Gew.-% dest. Wasser
- 0,1 Gew.-% EFKA® 4550 (50% wässriges mod. Polyacrylat)
- 30 • 0,006 Gew.-% Entschäumer
- 0,00035 Gew.-% Antifäulnismittel
- 0,2 Gew.-% Thermoplastrot® 454

- 99,5 Gew.-% PLEXIGLAS® Formmasse 8N

Spritzguß auf Battenfeld BA 350CD: keine Belagsbildung

Einspritzzeit: 1,77 sec

5 Massetemp.: 248 °C

Zylindertemp.: 250 bis 230°C

Werkzeugtemp.: 68 °C

Umschalten von Einspritzen auf Nachdruck bei 565 bar

Forminnendruck

10 Gesamtzykluszeit: 50 sec

Spritzguss mit offenem Entgasungszyylinder

Im Vergleich zu nicht eingefärbter PLEXIGLAS® Formmasse 8N erhöht sich die Vicat-Erweichungstemperatur um 2,5°C von

15 106 °C auf 108,5°C

Beispiel 4: Einfärben mit Paliotogelb® K2270 in Form einer Flüssigfarbe auf Wasserbasis:

20 Zusammensetzung:

- 0,193 Gew.-% dest. Wasser
- 0,1 Gew.-% EFKA® 4550 (50% wässriges mod. Polyacrylat)
- 0,006 Gew.-% Entschäumer
- 25 • 0,00035 Gew.-% Antifäulnismittel
- 0,2 Gew.-% Paliotogelb® K2270 (Pigment Yellow 183)
- 99,5 Gew.-% PLEXIGLAS® Formmasse 8N

Spritzguß auf Battenfeld BA 350CD: keine Belagsbildung

30 Einspritzzeit: 1,76 sec

Massetemp.: 250 °C

Zylindertemp.: 250 bis 230°C

Werkzeugtemp.: 68 °C

Umschalten von Einspritzen auf Nachdruck bei 560 bar

Forminnendruck

Gesamtzykluszeit: 50 sec

5 Spritzguss mit offenem Entgasungszylinder

Im Vergleich zu nicht eingefärbter PLEXIGLAS® Formmasse 8N erhöht sich die Vicat-Erweichungstemperatur um 2,5°C von 106 °C auf 108,5°C

10

Die Flüssigfarben gemäß Beispiel 5 und Beispiel 6 wurden jeweils zu 0,5 Gew.-% auf PLEXIGLAS® 8N aufgetrommelt (Taumelmischer) und auf einem 30er-Stork-

15 Einschnckenextruder bei 230°C compoundiert. An der offenen Vakuumzone lag **kein** Vakuum an. Beim Spritzgießen der Compounds auf einer Arburg 221 zeigte sich kein Formbelag. Einspritzzeit: 1,5 sec

Massetemp.: 250 °C

20 Zylindertemp.: 250 bis 225°C

Werkzeugtemp.: 68 °C

Wegeabhängige Umschaltung von Einspritzen auf Nachdruck

Gesamtzykluszeit: 30 sec

Spritzguss mit offenem Entgasungszylinder

25

Die Vicat-Erweichungstemperatur der Formmasse blieb mit 108°C konstant.

Beispiel 5:

Bezeichnung	Mengen (in Gew.-%)
EFKA [®] 4550	20
VE-Wasser	38,74
Byk [®] 024	1,2
Sandoplast [®] Rot G	6,87
Blanc Fix N	31,54
Kronos [®] 2220 (Titandioxid)	1,580
Ebotec [®] MT 15	0,07

5

Beispiel 6:

Bezeichnung	Mengen (in Gew.-%)
EFKA [®] 4550	20
VE-Wasser	38,73
Byk [®] 024	0,6
Kronos [®] 2220 (Titandioxid)	40,0
Ebotec [®] MT 15	0,07

- 10 Das Titandioxyd wurde auf einer Trommelmühle vor der Zugabe dispergiert.

- Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Vicat-
 15 Erweichungstemperatur nicht verringert sondern teilweise erhöht und daß sich beim Spritzguß der mit der

erfindungsgemäßen Farbmittelpräparation eingefärbten thermoplastischen Kunststoffformmasse keine Beläge an den Spritzgußformen bilden.

- 5 Die Vicat- Erweichungstemperatur der Polymere wurde gemäß ISO 306 bestimmt.

Patentansprüche

1. Wässrige Farbmittelpräparation zur Einfärbung von
5 thermoplastischen Kunststoffformmassen,

dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 1 Gew-% bis 49 Gew.-% eines modifizierten
10 Polyacrylats in Form einer 48 Gew.-% bis 52 Gew.-%
wässrigen Lösung,
 - 0,5 Gew-% bis 50 Gew.-% eines Farbmittels oder
einer Farbmittelmischung und
 - 0 Gew-% bis 50 Gew.-% der üblichen Hilfsstoffe und
15 • VE-Wasser enthält, wobei sich die Gewichtsteile der
Komponenten zu 100 Gew.-% ergänzen.
2. Verwendung der wässrige Farbmittelpräparation nach
20 Anspruch 1 zur Einfärbung von thermoplastischen
Kunststoffen.
3. Thermoplastische Kunststoffe,
25

dadurch gekennzeichnet, daß sie

mit einer Farbmittelpräparation nach Anspruch 1
eingefärbt sind.

4. Poly(meth)acrylat

dadurch gekennzeichnet, daß es

5 mit einer Farbmittelpräparation nach Anspruch 1
eingefärbt ist.

5. Verfahren zur Einfärbung von thermoplastischen
10 Kunststoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß man

eine Farbmittelpräparation nach Anspruch 1 verwendet.
15

6. Verfahren nach Anspruch 5

dadurch gekennzeichnet, daß man
20

als thermoplastischen Kunststoff Poly(meth)acrylat
verwendet.

25 7. Verfahren nach Anspruch 5

dadurch gekennzeichnet, daß man

als thermoplastischen Kunststoff ein
30 schlagzähmodifiziertes Poly(meth)acrylat verwendet.

8. Thermoplastische Kunststoffformmasse, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 5.
9. Kunststoffformkörper, hergestellt durch Spritzguss oder
5 Extrusion der in Anspruch 8. beschriebenen thermoplastischen Kunststoffformmasse

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/058784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08K5/00 C08L33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal; WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 992 343 A (HASCHKE HEINZ ET AL) 16 November 1976 (1976-11-16) cited in the application claims; examples column 3, line 22 - column 4, line 17 -----	1-6,8,9
X	US 3 390 114 A (GUENTER UHL ET AL) 25 June 1968 (1968-06-25) claims; examples column 3, lines 1-14 -----	1-6,8,9
X	US 3 349 054 A (LEITNER GEORGE J ET AL) 24 October 1967 (1967-10-24) claims; examples -----	1-6,8,9
X	US 3 316 114 A (ELSA CALIEZI) 25 April 1967 (1967-04-25) claims; examples -----	1-6,8,9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2009

Date of mailing of the international search report

30/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, Reinhold

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/058784

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 238 159 A (DI BENEDETTI PAUL E ET AL) 1 March 1966 (1966-03-01) claims; examples -----	1-6,8,9
X	US 6 649 122 B1 (LOUGH LARRY L [US] ET AL) 18 November 2003 (2003-11-18) claims; examples column 4, lines 13-34 column 4, lines 43-58 -----	1-6,8,9
X	EP 0 583 926 A (ROHM & HAAS [US] ROHM & HAAS [DE]) 23 February 1994 (1994-02-23) claims; examples -----	3,4,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/058784

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3992343	A	16-11-1976	CH 589473 A5	15-07-1977
			DE 2236594 A1	23-08-1973
			FR 2193644 A1	22-02-1974
			GB 1431847 A	14-04-1976
			IT 989988 B	10-06-1975
			JP 49053577 A	24-05-1974
			JP 56007737 B	19-02-1981
			SE 386597 B	16-08-1976
US 3390114	A	25-06-1968	DE 1469611 A1	19-12-1968
			GB 1058966 A	15-02-1967
US 3349054	A	24-10-1967	CH 444813 A	15-06-1967
			DE 1519529 A1	16-04-1970
			GB 1098376 A	10-01-1968
			NL 6513787 A	26-04-1967
US 3316114	A	25-04-1967	CH 348548 A	31-08-1960
			DE 1109360 B	22-06-1961
			FR 1211170 A	14-03-1960
			GB 887729 A	24-01-1962
US 3238159	A	01-03-1966	NONE	
US 6649122	B1	18-11-2003	NONE	
EP 0583926	A	23-02-1994	BR 9303405 A	15-03-1994
			CA 2101957 A1	19-02-1994
			JP 6211947 A	02-08-1994
			MX 9304892 A1	30-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058784

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K5/00 C08L33/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 992 343 A (HASCHKE HEINZ ET AL) 16. November 1976 (1976-11-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 4, Zeile 17 -----	1-6,8,9
X	US 3 390 114 A (GUENTER UHL ET AL) 25. Juni 1968 (1968-06-25) Ansprüche; Beispiele Spalte 3, Zeilen 1-14 -----	1-6,8,9
X	US 3 349 054 A (LEITNER GEORGE J ET AL) 24. Oktober 1967 (1967-10-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-6,8,9
X	US 3 316 114 A (ELSA CALIEZI) 25. April 1967 (1967-04-25) Ansprüche; Beispiele -----	1-6,8,9
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Simmerl, Reinhold

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 238 159 A (DI BENEDETTI PAUL E ET AL) 1. März 1966 (1966-03-01) Ansprüche; Beispiele -----	1-6,8,9
X	US 6 649 122 B1 (LOUGH LARRY L [US] ET AL) 18. November 2003 (2003-11-18) Ansprüche; Beispiele Spalte 4, Zeilen 13-34 Spalte 4, Zeilen 43-58 -----	1-6,8,9
X	EP 0 583 926 A (ROHM & HAAS [US] ROHM & HAAS [DE]) 23. Februar 1994 (1994-02-23) Ansprüche; Beispiele -----	3,4,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/058784

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3992343	A	16-11-1976	CH 589473 A5	15-07-1977
			DE 2236594 A1	23-08-1973
			FR 2193644 A1	22-02-1974
			GB 1431847 A	14-04-1976
			IT 989988 B	10-06-1975
			JP 49053577 A	24-05-1974
			JP 56007737 B	19-02-1981
			SE 386597 B	16-08-1976
US 3390114	A	25-06-1968	DE 1469611 A1	19-12-1968
			GB 1058966 A	15-02-1967
US 3349054	A	24-10-1967	CH 444813 A	15-06-1967
			DE 1519529 A1	16-04-1970
			GB 1098376 A	10-01-1968
			NL 6513787 A	26-04-1967
US 3316114	A	25-04-1967	CH 348548 A	31-08-1960
			DE 1109360 B	22-06-1961
			FR 1211170 A	14-03-1960
			GB 887729 A	24-01-1962
US 3238159	A	01-03-1966	KEINE	
US 6649122	B1	18-11-2003	KEINE	
EP 0583926	A	23-02-1994	BR 9303405 A	15-03-1994
			CA 2101957 A1	19-02-1994
			JP 6211947 A	02-08-1994
			MX 9304892 A1	30-06-1994